

В. Н. ЗЕЛЕНОВ, Г. А. ЛОПУХОВ, А. А. ВЕРТМАН

## К ВОПРОСУ ОБ ОДНОВРЕМЕННОЙ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ И ДЕФОСФОРАЦИИ ЧУГУНА

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 9 XII 1970)

Известно, что процесс одновременной глубокой десульфурации и дефосфорации чугуна жидкими шлаками термодинамически невыгоден, однако в общем случае могут быть реализованы условия, при которых имеет место развитие упомянутого процесса. Для изучения этих условий использовали шлаки системы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{FeO}_{\text{общ}}$ , обеспечивающие при различном соотношении компонентов как десульфурацию, так и дефосфорацию чугуна. Основой для выбора шлаков послужили высокая дефосфорирующая способность окислительных основных шлаков и десульфорирующая способность извести.

Изучали шлаки с содержанием  $\text{FeO}_{\text{общ}}$  от 5 до 80% при процентном отношении  $\text{CaO}$  к  $\text{CaF}_2$  равном 9; 4; 2,33; 1,5; 1,0; 0,666; 0,43; 0,25; 0,11. Для упрощения эксперимента использовали чугун состава  $\text{C} - 4,2 - 5\%$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Mn}$  — следы,  $\text{S} - 0,12\%$ ,  $\text{P} - 0,14\%$ . Экспериментальные плавки провели на печи Таммана. В графитовый тигель с внутренним диаметром 45 мм загружали 150 г чугуна и помещали в изотермическую зону нагревателя. Над графитовым тиглем, в той же изотермической зоне подвешивали тигель из армо-железа с внешним диаметром 40 мм и толщиной стенок 2 мм. В тигель загружали 50 г смеси  $\text{CoO} - \text{CaF}_2 - \text{FeO}_{\text{общ}}$ . После расплавления чугуна и шлака и доведения их температуры до  $1250^\circ\text{C}$ , тигель из армо-железа опускали на поверхность чугуна. Чугун растворял днище тигля и вступал во взаимодействие со шлаком, что отмечали по его бурному вспениванию. Остающаяся часть железного тигля предотвращала взаимодействие шлака со стенками графитового тигля. По ходу процесса отбирали пробы чугуна и шлака.

На рис. 1, на изотермическом разрезе тройной диаграммы <sup>(1)</sup> представлены результаты эксперимента по исследованию дефосфорирующей и десульфорирующей способности шлаков системы  $\text{CaO} - \text{CaF} - \text{FeO}_{\text{общ}}$ .

Наилучшие результаты получены при использовании шлаков, в исходном составе которых процентное отношение  $\text{CaO}$  к  $\text{CaF}_2$  составляет 0,75 и 1, а содержание  $\text{FeO}_{\text{общ}}$  равно 30—55%. На рис. 2 приведены кривые изменения содержания серы и фосфора в чугуне и закиси железа в шлаке при взаимодействии чугуна со шлаком оптимального состава: 30%  $\text{CaO}$ , 30%  $\text{CaF}_2$ , 40%  $\text{FeO}_{\text{общ}}$ .

Как видно из изотермического разреза (рис. 1), большая часть исследуемых шлаков гетерогенна, т. е. содержит твердую фазу в виде извести, плавикового шпата либо двойной эвтектики ( $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ ). При изменении содержания закиси железа в шлаке в результате расходования ее на окисление углерода чугуна изменяется количество и соотношение твердой и жидкой фаз.

Для плавки, результаты которой приведены на рис. 2, изменение содержания серы в металле и окислов железа в шлаке может быть выражено уравнениями

$$[\% \text{S}] = 0,135 t^{-0,36}; \quad (1)$$

$$(\% \text{FeO}) = 40 e^{-7,10-3t}, \quad (2)$$



где [% S] — содержание серы в металле, (% Fe) — содержание  $\text{FeO}_{\text{общ}}$  в шлаке,  $t$  — время, сек.

Используя уравнение (2) и изотермический разрез на рис. 1, рассчитали изменение количества и состава твердой и жидкой фаз шлака. Используя уравнение (1) и данные по количеству и составу шлаковых фаз, рассчитали скорость десульфурации чугуна, показатель распределения серы между металлом и шлаком ( $L_s(\text{ж})$ ) в предположении, что сера, пере-

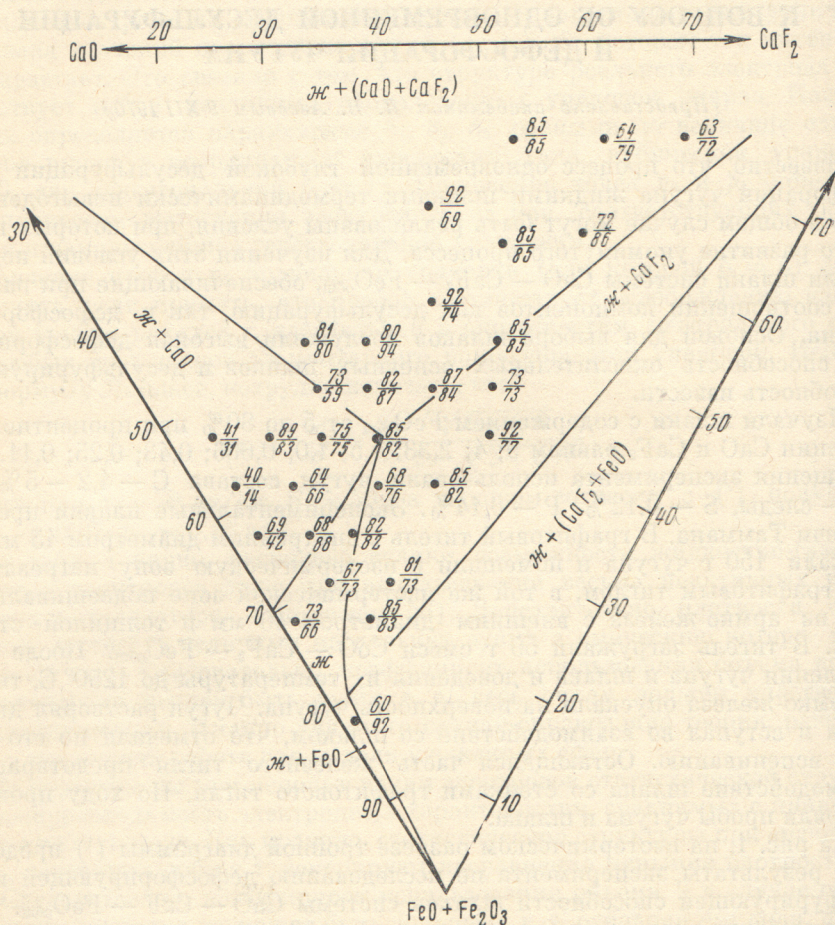


Рис. 1. Изотермический разрез тройной диаграммы  $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{FeO}_{\text{общ}}$  при  $1250^\circ\text{C}$ . Цифрами обозначены степень десульфурации (числитель) и степень дефосфорации (знаменатель) у исходных составов шлаков. Ж — жидкая фаза

шедшая в шлак, существует только в жидкой фазе его, показатель распределения серы между металлом и жидкой составляющей шлака ( $L_s(\text{ж})$ ), между металлом и твердой составляющей шлака ( $L_s(\text{тв})$ ) в предположении, что сера постоянно перераспределяется между жидкой и твердой фазами шлака и по данным (<sup>2-3</sup>), равновесный коэффициент распределения серы для жидкой составляющей шлака ( $L_s(\text{равн})$ ). Переход серы в газовую фазу незначителен (<sup>4</sup>), поэтому при расчетах его не учитывали. Результаты расчета представлены на рис. 3 и в табл. 1.

Поскольку жидкая составляющая шлака имеет постоянный состав 48%  $\text{FeO}_{\text{общ}}$ , 27%  $\text{CaO}$  и 25%  $\text{CaF}_2$ , то коэффициент распределения серы между чугуном и жидкой составляющей шлака не должен превышать значения  $L_s(\text{равн})$ . Значительное превышение  $L_s(\text{ж})$  над  $L_s(\text{равн})$  и сопос-



тавимые значения  $L_s$  (равн) и  $L_s'$  (ж) позволяют предположить следующий механизм десульфурации чугуна; сера переходит из металла в жидкую составляющую шлака, связывается ионами кальция и вместе с ними выпадает в твердую фазу. По данным (5), 96% серы жидкого шлака связано с ионами кальция. Из табл. 1 видно, что содержание серы в жидкой составляющей шлака быстро достигает насыщения (0,38—0,42%) и далее остается неизменным, хотя процесс удаления серы из чугуна продолжается. Сле-

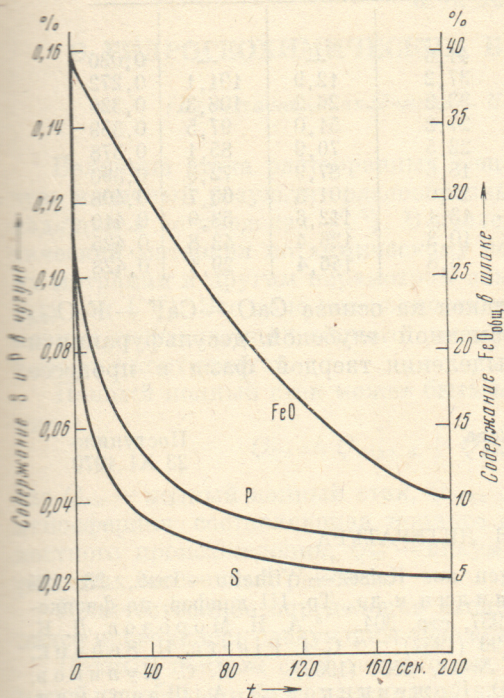


Рис. 2

Рис. 2. Изменение содержания серы и фосфора в металле и  $FeO_{общ}$  в шлаке по ходу плавки

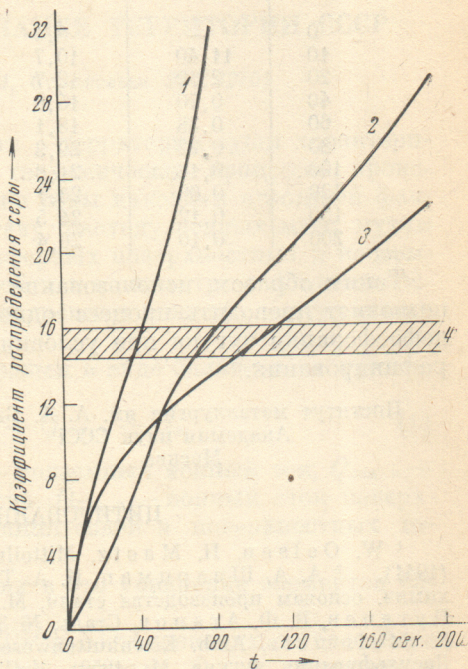


Рис. 3

Рис. 3. Показатель распределения серы  $S$  между металлом и шлаком при различных условиях ее удаления: 1 — при условии, что  $S$ , перешедшая в шлак, существует только в жидкой фазе его ( $L_s(ж)$ ); 2 —  $S$  между металлом и твердой составляющей шлака при условии, что сера постоянно перераспределяется между жидкой и твердой фазами шлака при условии, что сера постоянно перераспределяется между жидкой и твердой фазами шлака при условии, что  $S$  постоянно перераспределяется между жидкой и твердой фазами шлака ( $L_s'(ж)$ ); 4 — равновесный коэффициент распределения серы для окислительных высокоосновных шлаков ( $L_s(равн)$ )

довательно, жидкая составляющая шлака является буфером в процессе перехода серы из чугуна в твердую составляющую шлака. Этим можно объяснить превышение  $L_s'$  (ж) над  $L_s$  (равн) при неизменном содержании серы в жидкой составляющей шлака. Гетерогенность получающегося шлака практически предотвращает процесс ресульфурации.

Значение равновесного коэффициента распределения фосфора между жидкой составляющей шлака и чугуном, рассчитанное по данным (6), составляет приблизительно 4000. По результатам эксперимента, значение этого коэффициента для минимального количества шлака в конце рафинирования при допущении, что весь фосфор остается в жидкой составляющей шлака, составляет около 63. Следовательно, дефосфорирующая способность исследуемых шлаков используется не полностью, что, по-видимому, обусловлено физическим состоянием шлака.



Таблица 1

Распределение серы между составляющими шлака по ходу плавки

Время от начала плавки, сек.	Скорость перехода серы из металла в шлак, $\frac{\text{г}}{\text{сек}} \cdot 10^{-3}$	Количество твердой фазы, г	Количество жидкой фазы, г	Содержание S		
				в твердой фазе, $\text{г} \cdot 10^{-3}$	в жидкой фазе	
					$\text{г} \cdot 10^{-3}$	%
0	—	8,4	41,6	—	—	0,030
10	11,40	10,7	37,2	12,9	101,1	0,272
20	2,10	12,7	33,3	26,2	108,3	0,326
40	0,70	15,8	27,2	51,0	97,5	0,359
60	0,38	18,1	22,5	70,9	85,1	0,378
80	0,22	20,3	18,6	87,9	72,6	0,390
100	0,18	21,8	15,6	101,3	63,7	0,408
120	0,08	23,1	13,1	112,6	53,9	0,410
150	0,12	24,5	10,3	126,4	43,8	0,425
200	0,10	26,4	6,8	146,4	29,1	0,428

Таким образом, использование шлаков на основе  $\text{CaO} - \text{CaF} - \text{FeO}_{\text{общ}}$  позволяет проводить процесс одновременной глубокой десульфурации и дефосфорации чугуна при условии выделения твердой фазы в процессе рафинирования.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
23 XI 1970

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Oelsen, H. Maetz, Mitteilungen aus Kaiser — Wilhelm — Inst., 23, 195 (1941). <sup>2</sup> А. А. Шварцман, И. А. Томилин и др., Тр. III конф. по физико-химич. основам производства стали, М., 1957, стр. 304. <sup>3</sup> А. Н. Морозов, Д. К. Пугачев, В. Ф. Агапов, Сталь, № 3, 199 (1952). <sup>4</sup> C. J. Pierre, H. Schenk, E. Steinmetz, Arch. Eisenhüttenwesen, № 41, 855 (1969). <sup>5</sup> И. С. Куликов, Десульфурация чугуна, М., 1956. <sup>6</sup> И. Ю. Кожевников, Л. А. Шварцман, ДАН, 113, 376 (1957).